

УДК 541.135

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕГЕНЕРАЦИИ И УТИЛИЗАЦИИ МЕМБРАННЫМ И БЕЗМЕМБРАННЫМ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

© 2021 г. Д. Ю. Тураев<sup>а, \*</sup>, В. А. Колесников<sup>а</sup>, А. Н. Попов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

\*e-mail: membr\_electr@mail.ru

Поступила в редакцию 10.07.2020 г.

После доработки 08.09.2020 г.

Принята к публикации 08.09.2020 г.

Предложен электрохимический метод обезвреживания, утилизации и регенерации серноокислых растворов травления меди, применяемых в производстве печатных плат. Исследована возможность электрохимической регенерации серноокислых растворов травления меди, содержащих в качестве окислителя  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Безмембранный электролиз пригоден исключительно для обезвреживания отработанных растворов – удаления остатков окислителя  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  и токсичных  $\text{Cu}^{2+}$  из отработанных растворов, минимальный расход электроэнергии 3.88 (кВт ч)/(кг Cu). Возможности мембранного электролиза в двухкамерной ячейке ограничены функцией удаления  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  с возможностью создания условий для синтеза  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , при этом сохранение окислителя  $\text{H}_2\text{O}_2$  невозможно в принципе. Электролиз в трехкамерной ячейке с двумя ионообменными мембранами обладает большим функционалом – позволяет одновременно удалить  $\text{Cu}^{2+}$  с долей тока, переносимой  $\text{Cu}^{2+}$  до 9.7%, сохранить окислитель  $\text{H}_2\text{O}_2$  или синтезировать окислитель  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  с выходом по току до 42.6% (в отсутствие специальных добавок).

**Ключевые слова:** серноокислый раствор травления меди, пероксид водорода, персульфат калия, аммония, натрия, безмембранный и мембранный электролиз

**DOI:** 10.31857/S0040357121010140

### ВВЕДЕНИЕ

В производстве печатных плат медный слой химически растворяют в растворах травления меди различного химического состава. В промышленности известны и находят применение на протяжении многих лет серноокислые растворы, содержащие 15–20 мас. %  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  [1], 200–250 г/л  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и 5–7 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [2], 80–100 мл/л ( $1.11 \text{ г/см}^3$ )  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 50–100 мл/л ( $1.84 \text{ г/см}^3$ )  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [3], 18–20 об. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5–6 об. %  $\text{H}_2\text{O}_2$  [4]. В растворы состава 20–150 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 20–50 г/л  $\text{H}_2\text{O}_2$  добавляют органические добавки, улучшающие качество травления меди [5], а также ионы серебра и ртути в качестве катализаторов процесса травления меди [6].

Серноокислые растворы травления меди выходят из строя из-за расхода окислителя, как в процессе травления, так и в процессе его самопроизвольного разложения при хранении растворов.

Отработанные растворы содержат токсичные  $\text{Cu}^{2+}$ , предельно допустимая концентрация которых для водоемов санитарно-бытового назначения составляет 0.1 мг/л [7]. В питьевой воде не должно быть более 1 мг/л ионов меди [8].

Известны различные методы регенерации серноокислых растворов травления меди. Реагентный метод – удаление ионов меди из серноокислого раствора на основе персульфата аммония в виде двойной аммониевой серноокислой соли при охлаждении предложен в [9, 10]. Удалять сульфат натрия его кристаллизацией при охлаждении из серноокислого раствора травления меди на основе персульфата натрия, а ионы меди электролизом непригодного раствора предложено в [11]. Наиболее ранние исследования, направленные на электрохимический синтез персульфат-ионов при одновременном удалении ионов меди в двухкамерной ячейке с диафрагмой, описаны в [12], а с

использованием катионообменного сепаратора (мембраны) в [13]. Предложен способ регенерации сернокислого персульфатного раствора травления меди с помощью двухкамерного мембранного электролизера с катионообменной мембраной, где регенерируемый раствор помещают в анодную камеру и синтез  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  до его концентрации 110 г/л проводят при  $i_a = 7 \text{ кА/м}^2$  на аноде из платины в отсутствие специфически адсорбирующихся на платине добавок. После 7 циклов травление—электрохимическая регенерация из отработанного раствора при  $10^\circ\text{C}$  отделяют двойную соль — сульфат меди и аммония, которую растворяют в 1 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и полученным раствором заполняют катодное пространство. Электроосаждение  $\text{Cu}$  ведут при  $i_k = 15 \text{ А/м}^2$  на катоде из  $\text{Ti}$  [14]. Сернокислые пероксидоводородные растворы травления меди, корректировка которых невозможна, являются отработанными, и эти растворы не регенерируют, а подвергают утилизации, удаляя  $\text{Cu}^{2+}$  безмембранным электролизом [15]. Недавно опубликован метод регенерации сернокислых персульфатных растворов травления меди методом мембранного электролиза с использованием двухкамерного мембранного электролизера с катионообменной мембраной. Отработанный раствор из ванны травления поступает в катодную камеру, а после этого в анодную, а из нее снова в ванну травления [16]. Указанный способ имеет особенности: восстановление  $\text{Cu}^{2+}$  начнется после восстановления большей части имеющихся в растворе  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , а чтобы осуществить синтез  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  с выходом по току около 70% при анодной плотности тока 1–2  $\text{кА/м}^2$  из раствора, содержащего 0.56 М  $\text{NaHSO}_4$ , необходимо использовать нерастворимый анод с покрытием из допированного бором алмаза [16].

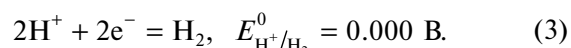
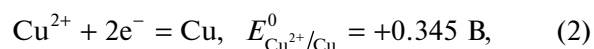
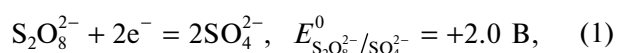
Приведенные литературные данные показывают преимущественное использование реagentных методов для восстановления работоспособности отработанных сернокислых растворов травления меди. Применение мембранного электролиза для обработки сернокислых растворов травления меди слабо развито и носит ограниченный, частный характер в виде использования двухкамерного мембранного электролизера с катионообменной мембраной для регенерации сернокислого персульфатного раствора травления меди.

Цель данной работы — развить и усовершенствовать электрохимические методы обработки сернокислых растворов травления меди за счет исследования возможности обезвреживания, утилизации и частичной регенерации сернокислых растворов травления меди, содержащих  $\text{H}_2\text{O}_2$ , или полной регенерации растворов, содержащих  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , электролизом в следующих вариантах: 1) без мем-

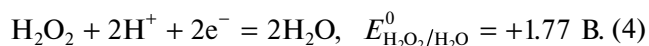
бран, 2) в двух- и трехкамерном электролизере с ионообменными мембранами.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

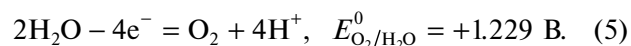
При разработке электрохимических методов утилизации, обезвреживания и регенерации сернокислых растворов травления меди необходимо учитывать первоочередность, последовательность и преимущественность протекания электрохимических реакций на катоде и на аноде при непосредственном контакте обрабатываемого раствора с электродами. При катодной поляризации электрода, находящегося в сернокислом персульфатном растворе травления меди, протекают следующие реакции [7]:



Разность потенциалов между реакциями (1), (2) и (3) весьма значительна, поэтому первой будет протекать реакция (1), далее реакция (2) и потом (3). Для сернокислых пероксидоводородных растворов травления меди на катоде первой будет протекать реакция (4), а потом реакция (2) и (3):

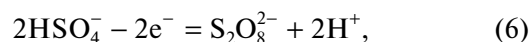


При анодной поляризации нерастворимого электрода, находящегося в сернокислом персульфатном растворе травления меди, сначала протекает следующая реакция:



Электрохимический синтез  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  — реакция (1) (в обратном направлении) будет протекать только при создании определенных условий (концентрация реагирующих веществ, температура, анодная плотность тока и материал нерастворимого анода).

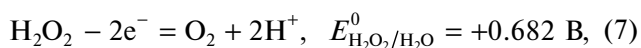
Для электрохимического синтеза  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  используют следующую реакцию:



которая описывает протекание реакции (1) (в обратном направлении) с учетом протекания реакции (6а), проходящей в кислой среде:



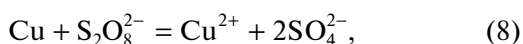
Для сернокислых пероксидоводородных растворов травления меди на нерастворимом аноде первой будет протекать реакция (7), а потом реакция (5):



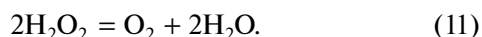
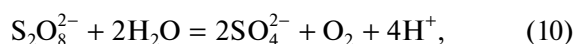
что обусловлено высокой разностью электродных потенциалов между реакциями (5) и (7). Электрохимический синтез  $H_2O_2$  на нерастворимом аноде, используя реакцию (4) в обратном направлении, требует большого значения анодного потенциала и протекает с крайне малым выходом по току, поскольку образующийся продукт реакции –  $H_2O_2$  – немедленно разлагается по реакции (7) при существенно меньшем значении анодного потенциала.

Электрохимическая утилизация, как и обезвреживание серноокислых растворов травления меди и соответствующей промывной воды, сводится к удалению токсичных  $Cu^{2+}$  и уничтожению остатков химически агрессивного окислителя –  $S_2O_8^{2-}$  и  $H_2O_2$ .

Электрохимическая регенерация серноокислых растворов травления меди требует удаления токсичных  $Cu^{2+}$  и восстановления концентрации окислителя, который расходуется при травлении меди по следующим реакциям:



Необходимо учитывать, что при хранении серноокислого раствора травления меди  $S_2O_8^{2-}$  и  $H_2O_2$  постепенно самопроизвольно разлагаются по реакциям



При электрохимической утилизации серноокислых растворов травления меди сумма всех катодных выходов по току равна 1:

$$\sum_{i=1}^n BT_{ki} = 1, \quad (12)$$

где  $BT_{ki}$  – катодный выход по току данной электрохимической реакции.

В рассматриваемом случае на катоде имеем



где  $BT_{кОx}$ ,  $BT_{кCu}$  и  $BT_{кH_2}$  – катодный выход по току восстановления окислителя,  $Cu$  и  $H_2$  соответственно.

Наибольший интерес в данном случае представляет катодный выход по току меди. Аналогично сумма всех анодных выходов по току равна 1:

$$\sum_{i=1}^n BT_{ai} = 1, \quad (14)$$

где  $BT_{ai}$  – анодный выход по току данной электрохимической реакции.

В рассматриваемом случае на аноде имеем

$$BT_{аОx} + BT_{аO_2} = 1, \quad (15)$$

где  $BT_{аОx}$  и  $BT_{аO_2}$  – анодный выход по току окислителя и  $O_2$  соответственно.

При электрохимической утилизации пероксидоводородных серноокислых растворов травления меди на нерастворимом аноде происходит процесс электрохимического окисления  $H_2O_2$ . Для персульфатных серноокислых растворов условия протекания процесса следует подбирать таким образом, чтобы избежать синтеза  $S_2O_8^{2-}$  на нерастворимом аноде. С учетом сказанного выше и требований к электрохимической утилизации серноокислых растворов травления меди безмембранный электролиз как электролиз, обеспечивающий физический контакт обрабатываемого раствора с электродами, пригоден для этих целей.

Требования к электрохимической регенерации серноокислых растворов травления меди – удаление  $Cu^{2+}$  и восстановление концентрации окислителя – не позволяют использовать безмембранный электролиз, так как на катоде реакция восстановления окислителя (1) или (4) пойдет раньше, чем восстановление катионов меди (2). Кроме того, на нерастворимом аноде будет происходить окисление  $H_2O_2$  по реакции (7), а для синтеза  $S_2O_8^{2-}$  с приемлемым выходом по току концентрация необходимых для этого веществ, имеющихся в обрабатываемом растворе, как правило, недостаточна.

Мембранный электролиз позволяет исключить контакт обрабатываемого раствора с катодом и/или анодом. Еще одной функцией мембранного электролиза является селективное управление миграцией ионов через ионообменную мембрану, при этом сумма всех долей токов, переносимых всеми видами ионов через ионообменную мембрану, равна 1:

$$\sum_{i=1}^n t_i = 1, \quad (16)$$

где  $t_i$  – кажущееся число переноса данного вида ионов (или доля тока, переносимая данным видом ионов) при их миграции через ионообменную мембрану для исследуемых растворов, определенное методом Гитторфа.

При применении электрохимических методов регенерации серноокислого пероксидоводородного раствора травления меди методом мембранного электролиза необходимо отметить, что  $H_2O_2$  восстанавливается на катоде по реакции (4) и окисляется на нерастворимом аноде по реакции (7), а его синтез на нерастворимом аноде малоэффективен из-за протекания реакции (7) ранее реакции (4), взятой в обратном направлении. Следует учесть, что  $H_2O_2$  является слабо диссоциирующей кислотой ( $K_d = 2.63 \times 10^{-12}$ ), следовательно,

миграция  $\text{H}_2\text{O}_2$  через катионообменную мембрану будет крайне мала. Также при травлении меди по реакции (9) расходуется  $\text{H}^+$  от  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , следовательно, потеря  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при проведении процесса регенерации нежелательна. При удалении  $\text{Cu}^{2+}$  за счет их миграции через ионообменную мембрану ионообменные свойства ионообменной мембраны должны способствовать этому процессу. С учетом всех вышеперечисленных требований для регенерации сернокислого пероксидоводородного раствора травления меди наиболее подходит трехкамерный электролизер с двумя катионообменными мембранами, где в качестве католита и анолита используется раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а обрабатываемый раствор помещают в среднее пространство, расположенное между катодным и анодным пространством. Поскольку электрохимический синтез  $\text{H}_2\text{O}_2$  невозможен, то регенерация раствора ограничивается удалением  $\text{Cu}^{2+}$ . В процессе электролиза перенос заряда через катионообменную мембрану осуществляется в основном  $\text{H}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , так как доля тока, переносимая  $\text{SO}_4^{2-}$ , составляет десятые доли процента и ее можно пренебречь:

$$t_{\text{Cu}^{2+}} + t_{\text{H}^+} = 1, \quad (17)$$

где  $t_{\text{Cu}^{2+}}$  и  $t_{\text{H}^+}$  — значения кажущихся чисел переноса  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{H}^+$  соответственно.

При миграции  $\text{Cu}^{2+}$  в катодное пространство, наполненное раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , на катоде будет происходить процесс восстановления  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{H}^+$ , тогда

$$\text{ВТ}_{\text{кCu}} + \text{ВТ}_{\text{кH}_2} = 1. \quad (18)$$

Сочетание уравнений (17) и (18) даст следующую формулу:

$$\text{ВТ}_{\text{кCu}} + \text{ВТ}_{\text{кH}_2} = t_{\text{Cu}^{2+}} + t_{\text{H}^+} = 1. \quad (19)$$

Согласно уравнению (19) при регенерации будут наблюдаться следующие периоды электролиза: 1) увеличение  $\text{ВТ}_{\text{кCu}}$  во времени, так как в первоначальный момент  $\text{Cu}^{2+}$  в католите отсутствуют, следовательно,  $\text{ВТ}_{\text{кH}_2} = 1$  и  $t_{\text{Cu}^{2+}} > \text{ВТ}_{\text{кCu}}$ , 2) достижение максимальной  $C(\text{Cu}^{2+})$  в католите, при этом  $\text{ВТ}_{\text{кCu}}$  станет равным  $t_{\text{Cu}^{2+}}$ , 3) снижение  $\text{ВТ}_{\text{кCu}}$  при соблюдении равенства  $\text{ВТ}_{\text{кCu}} = t_{\text{Cu}^{2+}}$ , что говорит о снижении  $C(\text{Cu}^{2+})$  в среднем пространстве и является основной целью регенерации данного раствора.

Электрохимический метод регенерации сернокислого персульфатного раствора травления меди методом мембранного электролиза может быть проведен в двухкамерном электролизере с катионообменной мембраной (католит — раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , анолит — регенерируемый раствор) либо в трехкамерном мембранном электролизере с од-

ной катионообменной и одной анионообменной мембраной (католит и анолит — раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , среднее пространство — регенерируемый раствор), при этом катионообменная мембрана отделяет католит от среднего пространства, а анионообменная мембрана отделяет анолит от среднего пространства. Выбор того или иного способа, а также возможность использования другого состава католита и/или анолита определяется дополнительными условиями, в частности составом регенерируемого раствора, а также спецификой и особенностями проведения процесса регенерации.

Наличие ионов натрия, калия или аммония в составе сернокислого персульфатного раствора травления меди приводит к изменению формулы (19):

$$\text{ВТ}_{\text{кCu}} + \text{ВТ}_{\text{кH}_2} = t_{\text{Cu}^{2+}} + t_{\text{H}^+} + t_{\text{Na}^+} = 1. \quad (20)$$

При  $\text{ВТ}_{\text{кCu}} = t_{\text{Cu}^{2+}}$  получим, что  $\text{ВТ}_{\text{кH}_2} = t_{\text{H}^+} + t_{\text{Na}^+}$ . Ионы натрия, калия и аммония в водных растворах не разряжаются на катоде, а поскольку  $t_{\text{Na}^+} > 0$ , то  $\text{ВТ}_{\text{кH}_2} > t_{\text{H}^+}$ , что приводит к превышению скорости расхода  $\text{H}^+$  на катоде в католите над скоростью их доставки в катодное пространство через катионообменную мембрану. В свою очередь, это приводит к уменьшению концентрации кислоты (увеличению рН) в католите. Чрезмерное увеличение рН католита (рН > 3) приведет к образованию осадка гидроксида меди в объеме католита и в теле катионообменной мембраны, при этом  $\text{ВТ}_{\text{кCu}}$  приблизится к нулю, а падение напряжение на катионообменной мембране увеличится. Для предотвращения этих негативных процессов необходимо контролировать и, при необходимости, корректировать концентрацию  $\text{H}^+$  в католите во время электролиза.

При регенерации сернокислого персульфатного раствора травления меди методом мембранного электролиза необходимо осуществить синтез  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  в анолите. Рассматривая в совокупности реакции (1) (в обратном направлении), (6) и (6а), при электрохимическом синтезе  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  на нерастворимом аноде расходуются  $\text{SO}_4^{2-}$ , а  $\text{H}^+$  не расходуются. Побочной анодной реакцией является реакция (5). Используя формулы (15) и (16), для анолита, отделенного анионообменной мембраной, получим

$$\text{ВТ}_{\text{aS}_2\text{O}_8^{2-}} + \text{ВТ}_{\text{aO}_2} = t_{\text{SO}_4^{2-}} + t_{\text{H}^+} = 1. \quad (21)$$

Согласно формуле (21), если в анолите  $\text{ВТ}_{\text{aS}_2\text{O}_8^{2-}} = 0$ , то в процессе электролиза происходит накопление  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , скорость накопления которой обусловлена значением  $t_{\text{SO}_4^{2-}}$ . При достижении в анолите условий синтеза  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  (концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $i_a$ ,

материал нерастворимого анода и др.)  $ВТ_{aS_2O_8^{2-}}$  начинает увеличиваться. В этом случае рост концентрации  $H_2SO_4$  в анолите начинает тормозиться. При достижении равенства  $t_{SO_4^{2-}} = ВТ_{aS_2O_8^{2-}}$  рост концентрации  $H_2SO_4$  в анолите прекращается. Далее ситуация может развиваться двумя путями, в зависимости от изменений условий синтеза  $S_2O_8^{2-}$  и влияния концентрации  $H^+$  в анолите на  $t_{SO_4^{2-}}$ . Первый путь:  $ВТ_{aS_2O_8^{2-}} > t_{SO_4^{2-}}$ , в этом случае скорость расхода  $SO_4^{2-}$  на синтез  $S_2O_8^{2-}$  будет больше, чем их доставка в анолит за счет их миграции через анионообменную мембрану. Этот процесс будет идти до тех пор, пока условия синтеза  $S_2O_8^{2-}$  не изменятся в сторону уменьшения  $ВТ_{aS_2O_8^{2-}}$  (например, из-за чрезмерного снижения концентрации  $HSO_4^-$  за счет их интенсивного расхода в процессе синтеза  $S_2O_8^{2-}$  в анолите), после чего снова будет достигнуто равенство  $t_{SO_4^{2-}} = ВТ_{aS_2O_8^{2-}}$ . Второй путь:  $ВТ_{aS_2O_8^{2-}} < t_{SO_4^{2-}}$ , в этом случае скорость расхода  $SO_4^{2-}$  на синтез  $S_2O_8^{2-}$  будет меньше, чем их доставка в анолит за счет их миграции через анионообменную мембрану. Уменьшение  $ВТ_{aS_2O_8^{2-}}$  в данном случае может быть продиктовано, например, в самом простом случае, изменением (увеличением) температуры анолита. Достижение равенства  $t_{SO_4^{2-}} = ВТ_{aS_2O_8^{2-}}$  зависит от величины  $ВТ_{aS_2O_8^{2-}}$ , и, если она близка к нулю, то достижение равенства  $t_{SO_4^{2-}} = ВТ_{aS_2O_8^{2-}}$  маловероятно, так как  $t_{SO_4^{2-}} \gg 0$  (для анионообменной мембраны) в широком диапазоне концентрации  $H_2SO_4$  в анолите.

Поскольку сернокислый персульфатный раствор травления меди содержит соль пероксодисерной кислоты, синтез которой происходит с большим выходом по току и требует более мягких условий по сравнению с синтезом  $H_2S_2O_8$ , то в формуле (21) появится дополнительный член, значение величины которого рекомендуется принять во внимание при использовании анионообменной мембраны:

$$ВТ_{aS_2O_8^{2-}} + ВТ_{aO_2} = t_{SO_4^{2-}} + t_{H^+} + t_{Me^+} = 1, \quad (22)$$

где  $Me^+ - K^+, Na^+, NH_4^+$ . Удаление  $K^+, Na^+, NH_4^+$  из анолита за счет миграции при прочих равных условиях приводит к ужесточению условий синтеза  $S_2O_8^{2-}$ .

Необходимо отметить, что при синтезе  $S_2O_8^{2-}$  следует обратить внимание на присутствие в рас-

творе катионов тяжелых металлов, например  $Cu^{2+}$ , которые могут уменьшить значение  $ВТ_{aS_2O_8^{2-}}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследований использовались модельные и производственные растворы состава, г/л: раствор № 1 –  $CuSO_4$  (15.2–16),  $K_2S_2O_8$  (14.9); раствор № 2 –  $CuSO_4$  (23.9),  $H_2SO_4$  (4.9),  $(NH_4)_2SO_4$  (132); раствор № 3 –  $CuSO_4$  (23.9),  $H_2SO_4$  (49),  $(NH_4)_2SO_4$  (132); раствор № 4 –  $CuSO_4$  (16),  $H_2SO_4$  (49),  $H_2O_2$  (8.49); а также  $(NH_4)_2SO_4$  (478 и 528);  $KHSO_4$  (122–408);  $NaHSO_4$  (360 и 449).

Для экспериментов использовались следующие электроды: катод – нержавеющая сталь, нерастворимые аноды – пластина из  $Ti$ , на поверхность которой наплавлены капли  $Pt$  точечной сваркой ( $Pt-Ti/Ti$ ), и пластина из чистой  $Pt$ . Модельные растворы готовились из реактивов квалификации “х. ч.” и дистиллированной воды. Для разделения катодного и анодного пространства в двух- и трехкамерном мембранном электролизере с максимальным объемом камер 0.035 л использовали катионообменную и анионообменную мембрану марки МК-40 и МА-40 (российского производства).

Анализ на содержание  $Cu^{2+}$  проводили редоксметрическим титрованием с использованием избытка  $KI$ , персульфат-ионы и пероксид водорода предварительно разрушали кипячением пробы. Содержание персульфат-ионов или пероксида водорода определяли по разности двух титрований до и после кипячения. Концентрацию  $H^+$  определяли ацидиметрическим титрованием в присутствии индикатора фенолфталеина и метилового красного. Изменение концентрации  $Cu^{2+}$  в католите рассчитывали также по разности начального содержания  $Cu^{2+}$  в католите и суммарного изменения массы катода.

В качестве источника тока использовали потенциостат ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 в гальваностатическом режиме. Силу тока и напряжение контролировали цифровым мультиметром марки ДТ-830В. Показания силы тока, напряжения и времени записывались и учитывались в дальнейших расчетах.

Выход по току (по изменению массы металла) рассчитывали по формуле

$$ВТ = \frac{\Delta m}{\left(\frac{M}{nF}\right) I \tau}, \quad (23)$$

где  $\Delta m$  – изменение массы катода,  $M$  – молярная масса металла,  $I$  – сила тока,  $\tau$  – время,  $n$  – число электронов, принявших участие в рассматриваемой электрохимической реакции,  $F$  – число Фарадея.

**Таблица 1.** Безмембранный электролиз раствора № 1 при  $i_k = 0.5 \text{ А/дм}^2$ 

$Q$ , (А ч)/л	0	1	2.0	3.0	4.1	5.1	8.2	10.1	12.1
$C(\text{Cu}^{2+})$ , г/л	6.4	5.4	4.3	3.4	2.8	2.2	0.89	0.36	0.062
ВТ(Cu), %	—	82.5	87.0	73.2	53.4	45.3	33.0	20.0	9.5
$A(\text{Cu}^{2+})$ , %	0	15.4	32.2	45.8	56.1	64.8	86.0	94.3	99.0

Выход по току (по изменению концентрации) рассчитывали по формуле

$$\text{ВТ} = \frac{(C_{\text{нач}}V_{\text{нач}} - C_{\text{кон}}V_{\text{кон}})}{\left(\frac{Q}{nF}\right)} \times 100\%, \quad (23a)$$

где  $C_{\text{нач}}$  и  $C_{\text{кон}}$  — начальная и конечная концентрация, моль/л;  $V_{\text{нач}}$  и  $V_{\text{кон}}$  — начальный и конечный объем, л;  $Q$  — количество пропущенного электричества, А ч.

Расход электроэнергии на получение металла на катоде равен

$$W = \frac{UI\tau}{\Delta m} = \frac{UnF}{\text{ВТМ}}. \quad (24)$$

Коэффициент снижения поступления  $\text{Cu}^{2+}$  в сточную воду рассчитывали по следующей формуле:

$$K = \frac{C_{\text{т.в.}}}{C_{\text{в.у.}}}, \quad (25)$$

где  $C_{\text{т.в.}}$  и  $C_{\text{в.у.}}$  — концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  в технологической ванне и в ванне улавливания соответственно.

Степень извлечения  $\text{Cu}^{2+}$  из раствора рассчитывали по формуле

$$A = \left(1 - \frac{C_{\text{тек}}}{C_{\text{нач}}}\right), \quad (26)$$

где  $C_{\text{тек}}$  и  $C_{\text{нач}}$  — соответственно текущая и начальная концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе.

Значения кажущегося числа переноса иона при его миграции через ионообменную мембрану в исследуемых растворах определяли методом Гитторфа по следующей формуле:

$$t = \frac{(c_{\text{нач}}V_{\text{нач}} - c_{\text{кон}}V_{\text{кон}})}{\left(\frac{q}{nF}\right)}. \quad (27)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Удаление ионов меди безмембранным электролизом из отработанного сернокислого раствора травления меди. Раствор № 1 был подвергнут безмембранному электролизу с целью его утилизации. При пропускании 12.1 (А ч)/л достигается очень высокая степень извлечения меди 99% и

малая остаточная концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  0.062 г/л (табл. 1).

Величина ВТ(Cu) проходит через максимум, так как сначала на катоде преимущественно восстанавливаются  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , потом  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{H}^+$  [17]. Минимальный расход электроэнергии составляет 3.88 (кВт ч)/(кг Cu). Метод позволяет в 100 раз снизить поступление токсичных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в сточные воды предприятия. Использованный метод уничтожает имеющийся в растворе окислитель, что приводит к экономии химикатов на его дальнейшее обезвреживание. Образующаяся в процессе электролиза  $\text{H}_2\text{SO}_4$  должна быть нейтрализована на очистных сооружениях.

**Удаление ионов меди из отработанного сернокислого раствора травления меди мембранным электролизом в двухкамерной ячейке с анионообменной мембраной.** Электролиз в двухкамерной ячейке с анионной мембраной позволяет снизить расход реагентов на нейтрализацию  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , остающейся в растворе травления меди после безмембранного электролиза. Для этого обрабатываемый раствор № 1 заливали в католит, а в анолит заливали раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией 127 г/л. Электролиз вели при  $i_k = 0.5\text{--}0.6 \text{ А/дм}^2$ . Процесс восстановления  $\text{Cu}^{2+}$  до Cu протекает аналогично безмембранному электролизу,  $C(\text{Cu}^{2+}) = 0.21 \text{ г/л}$  достигается при  $Q = 11 \text{ (А ч)/л}$ . За время электролиза концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в анолите увеличилась на 7.3 г/л. Накапливающуюся в анодном пространстве  $\text{H}_2\text{SO}_4$  можно использовать для приготовления нового раствора травления меди.

Электролиз в двухкамерной ячейке с анионной мембраной также можно использовать для обезвреживания сернокислого пероксидоводородного раствора травления меди (раствор № 4, табл. 2).

Процесс удаления  $\text{Cu}^{2+}$  в данном случае идет медленнее, поскольку мольная концентрация окислителя в растворе № 4 больше, чем в растворе № 1. Кроме того, отделение обрабатываемого раствора мембраной от нерастворимого анода предотвращает разрушение  $\text{H}_2\text{O}_2$  на нем, что также сказывается на скорости удаления  $\text{H}_2\text{O}_2$ , что, в свою очередь, приводит к замедлению процесса удаления  $\text{Cu}^{2+}$  [17]. Электролиз сернокислого раствора травления меди, проведенный в двухкамерном мембранном электролизере, в котором бес-

**Таблица 2.** Электролиз раствора № 4 (катодит) в двухкамерном электролизере с анионной мембраной (анолит – 49 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $i_k = 2.5 \text{ A/дм}^2$ )

№	Q, (А ч)/л	C(Cu <sup>2+</sup> ), г/л	C(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), г/л	BT(Cu), %	BT(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), %	A(Cu <sup>2+</sup> ), %	A(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), %
–	0	6.4	8.5	–	–	0	0
1	10	4.2	4.1	18.0	68.9	33.6	51.4
2	20.5	1.3	0.72	23.4	51.0	79.5	91.5
3	31.6	0.40	0.12	6.8	8.6	93.7	98.4
4	43.4	0.31	0.065	0.63	0.69	95.1	99.3

**Таблица 3.** Электролиз раствора № 4 (среднее пространство) в трехкамерном электролизере с двумя катионными мембранами (катодит и анолит – 49 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Q, (А ч)/л	0	7.8	17.8	27.8	38.1	48.4	58.4	68.4	78.4	88.4
C(Cu <sup>2+</sup> ), г/л*	6.4	6.2	5.4	4.7	3.9	3.2	2.6	2.2	1.9	1.7
BT(Cu), %	0	1.7	6.5	6.7	6.6	6.4	4.7	3.8	2.2	1.4
A(Cu <sup>2+</sup> ), %	0	2.5	14.7	26.2	38.0	50.3	59.1	66.1	70.3	72.8

\* Концентрация ионов меди в среднем пространстве.

печивается физический контакт катода с обрабатываемым раствором, позволяет уменьшить концентрацию ионов меди в обрабатываемом растворе в 20 раз, а окислителя в 130 раз, что приводит к снижению поступления в сточные воды в соответствующее число раз ионов меди и окислителя, а также, соответственно, расходов на химикаты для дальнейшей нейтрализации раствора на очистных сооружениях.

**Удаление ионов меди из сернокислого раствора травления меди, с одновременным сохранением имеющегося окислителя, мембранным электролизом в трехкамерной ячейке с двумя катионообменными мембранами.** Для сохранения окислителя H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> удаление Cu<sup>2+</sup> из раствора № 4 проводили с помощью трехкамерного мембранного электролизера с двумя катионными мембранами, где в среднее пространство помещали раствор № 4, а в катодит и анолит – раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В этом случае H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> не будет восстанавливаться на катоде и окисляться на аноде. Результаты электролиза приведены в табл. 3.

По данным табл. 3, скорость удаления Cu<sup>2+</sup> из раствора № 4 и BT меди ограничиваются скоростью переноса Cu<sup>2+</sup> из средней камеры в катодит, которая обусловлена малой концентрацией Cu<sup>2+</sup> и большей концентрацией H<sup>+</sup> в растворе № 4. В стационарных условиях  $BT_{Cu} = t_{Cu^{2+}}$ , что в данном случае означает, что  $t_{Cu^{2+}}$  не превышает 6.7%. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> остается в растворе № 4 [17]. Концентрация Cu<sup>2+</sup> в обрабатываемом растворе уменьшена в 4 раза, следовательно, использование такого раствора в качестве рабочего (после корректировки по окислителю, в случае необходимости) приведет к снижению поступления ионов меди в про-

мывную воду тоже в 4 раза. Необходимо отметить, что снижение концентрации Cu<sup>2+</sup> в сернокислом растворе травления меди приводит к снижению скорости самопроизвольного разложения имеющегося окислителя. Рассмотренный способ можно использовать и для удаления ионов меди из сернокислых персульфатных растворов травления меди, так как катионообменные мембраны предотвратят миграцию S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> из среднего пространства, где находится обрабатываемый раствор, в катодное и анодное пространства.

**Удаление ионов меди из сернокислого раствора травления меди с одновременным синтезом окислителя мембранным электролизом в трехкамерной ячейке с катионообменной и анионообменной мембраной.** Помещение раствора № 1, 2 или 3 в среднюю камеру трехкамерного электролизера с катионной и анионной мембраной позволяет удалить из этих растворов Cu<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Результаты электролиза приведены в табл. 4 и 5. Катодит должен иметь pH < 3 при электролизе раствора, содержащего K<sup>+</sup>, для предотвращения блокировки мембраны осадком Cu(OH)<sub>2</sub>. Для растворов, содержащих NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, это имеет меньшее значение, так как в случае роста pH в катодите до слабощелочных значений образуются растворимые аммиачные комплексы соединения меди.

При электролизе ионы Cu<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> мигрируют в катодное пространство, а ионы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> в анодное пространство. После электролиза раствор можно вернуть в технологический процесс, добавив персульфат. Это можно повторять много раз, выводя из системы KHSO<sub>4</sub> или

**Таблица 4.** Электролиз раствора № 1, находящегося в средней камере трехкамерного электролизера с одной катионной и одной анионной мембраной (катодит – 49 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, анолит – 4.9–9.8 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Q, (А ч)/л	0	5.5	25	40.3	55.3
C(Cu <sup>2+</sup> ), г/л	6.0	5.4	3.4	2.7	2.2
η(Cu <sup>2+</sup> ), %	–	9.7	8.5	4.2	2.5
A(Cu <sup>2+</sup> ), %	0	10.5	43.1	55.7	63.1

NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> [17], как смесь содержащего католита (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и анолита (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Гидросульфаты можно не выводить из системы, а использовать для электрохимического синтеза S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, при этом условия синтеза создаются мембранным электролизом. Для проверки этой возможности как раствор № 3, так и его основные компоненты, в виде соответствующих водных растворов, помещали в среднее пространство трехкамерного мембранного электролизера с катионообменной и анионообменной мембраной. Катодит – 0.1 М раствор (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, анолит – 3.62 и 4 М раствор (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Результаты исследования приведены в табл. 6.

Скорость удаления Cu<sup>2+</sup> из среднего пространства в катодное мала, η(Cu<sup>2+</sup>) = 3–7.5% (табл. 6), из-за низкой концентрации Cu<sup>2+</sup>, их малой подвижности и присутствия NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и H<sup>+</sup> в больших концентрациях. При использовании нерастворимого анода из сплава Pt–Ti, полученного точечным вплавлением Pt в Ti-пластину контактной сваркой, ВТ S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> мал (5–7%), т.е. идет преимущественно процесс накопления H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а не синтез (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, что подтверждается повышенной скоростью накопления H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в анолите, равной 1.35–1.55 моль/л из расчета на 100 (А ч)/л (эксперименты 1–4) по сравнению с 0.619 моль/л на 100 (А ч)/л (эксперимент 5). При синтезе S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> расходуется по уравнению



и, так как электронейтральность раствора должна сохраняться, то два H<sup>+</sup> должны либо покинуть анолит и перейти в среднее пространство, либо

быть нейтрализованы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, перешедшими из средней камеры, по реакции (6а) [18].

Первоначальное отсутствие H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и добавки CNS<sup>-</sup> (остальные условия синтеза – анод из чистой Pt, *i*<sub>а</sub> = 5 кА/м<sup>2</sup>, *T* < 30–40°С близки к промышленным) определило относительно низкий (40%) анодный ВТ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, несмотря на повышенную (4.0 М) концентрацию (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в эксперименте 5 (табл. 6). При этом конечная концентрация (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> в анолите составила 0.825 М, что входит в диапазон концентраций свежего раствора травления меди [18]. ВТ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> > η(Cu<sup>2+</sup>) (табл. 6), что означает, что новый сернокислый персульфатный раствор травления меди будет приготовлен из старого раствора травления меди раньше, чем из старого раствора будут удалены ионы меди. После удаления из отработанного раствора травления меди большей части ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> оставшиеся ионы меди можно удалить безмембранным электролизом, а после электролиза в полученный раствор добавлять концентрат, содержащий синтезированный (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> до нормированного значения концентрации. Подобный прием позволяет осуществить замкнутый цикл и существенно снизить попадание компонентов раствора травления в производственные сточные воды.

**Удаление ионов меди из сернокислого раствора травления меди с одновременным синтезом окислителя мембранным электролизом в трехкамерной ячейке с двумя анионообменными мембранами.** Исследована возможность синтеза K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> для регенерации раствора травления меди состава 50–55 г/л (0.18–0.20 М) K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и 50–100 г/л (0.51–1.02 М) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в трехкамерной ячейке с двумя анионообменными мембранами. В катодите, среднем пространстве и анолите – раствор KHSO<sub>4</sub>. В раствор в анолите дополнительно добавляли ионы Cu<sup>2+</sup> для исследования их влияния на синтез K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Две анионообменные мембраны нужны, чтобы миграция SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в анодную камеру оставалась постоянной во время синтеза S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>.

Известно, что синтез S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> идет более эффективно и при более мягких условиях, если противоионом является не H<sup>+</sup>, а NH<sub>4</sub><sup>+</sup> или K<sup>+</sup>, кроме то-

**Таблица 5.** Электролиз растворов № 2 и 3, находящихся в средней камере трехкамерного электролизера с одной катионной и одной анионной мембраной (катодит – 70–112 г/л NH<sub>4</sub>OH + 9.6 г/л (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, анолит – 475–528 г/л (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Раствор	ΔQ, (А ч)/л	C <sub>нач</sub> (Cu <sup>2+</sup> ), г/л	C <sub>кон</sub> (Cu <sup>2+</sup> ), г/л	η(Cu <sup>2+</sup> ), %	A(Cu <sup>2+</sup> ), %
№ 2	88.2	9.5	3.5	5.7	63.3
№ 3	111	9.5	3.17	4.8	66.6



**Таблица 6.** Извлечение  $\text{Cu}^{2+}$  из раствора № 3 с одновременным синтезом  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  с помощью трехкамерного мембранного электролизера с одной катионной и одной анионной мембраной. Среднее пространство – раствор № 3 либо основные компоненты раствора № 3. Католит – 0.1 М раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , анолит – 3.62 и 4 М раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

№ эксперимента	1	2	3	4	5			
Католит								
$\Delta Q$ , (А ч)/л	57.0	88.5	72.7	93.0	97.6			
$C_{\text{нач}}(\text{NH}_4\text{OH})$ , М	0	0	2.0	3.2	3.9			
$C_{\text{кон}}(\text{NH}_4\text{OH})$ , М	1.65	2.10	3.2	4.0	4.37			
$\eta(\text{NH}_4^+)$ , %*	77.5	71.0	62.6	43.6	27.2			
Среднее пространство								
$\Delta Q$ , (А ч)/л	94.2	57.1	88.2	33.8	59.7	111	17.5	82.8
$C_{\text{нач}}(\text{CuSO}_4)$ , М	0	0	0.15	0	0.15	0.15	0	0
$C_{\text{кон}}(\text{CuSO}_4)$ , М	0	0	0.1	0	0.065	0.09	0	0
$C_{\text{нач}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , М	0	0	0.05	0	0.05	0.5	0	0.375
$C_{\text{кон}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , М	–	0.0245	0.22	–	0.124	0.388	–	–
$C_{\text{нач}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ , М	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$C_{\text{кон}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ , М	0.335	0.63	0.62	0.965	0.96	0.655	–	–
$\eta(\text{Cu}^{2+})$ , %	–	–	3.03	–	7.63	2.89	–	–
Анолит								
$\Delta Q$ , (А ч)/л	94.2	125	80	100	105			
$C_{\text{кон}}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ , М	0.118	0.17	0.09	0.16	0.825			
$C_{\text{кон}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , М	1.3	1.69	1.14	1.57	0.65			
$C_{\text{нач}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ , М	3.62	3.62	3.62	4.0	4.0			
$C_{\text{кон}}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ , М	2.72	–	–	–	–			
$\text{BT}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ , %	6.35	7.1	5.7	6.21	40.7			

\* Число переноса  $\text{NH}_4^+$  с учетом уноса  $\text{NH}_3$  с  $\text{H}_2$  из католита.

го,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ограниченно растворим в воде, а  $\text{Cu}^{2+}$  является нежелательной примесью. В табл. 7 приведены результаты синтеза  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  из раствора  $\text{KHSO}_4$  на Pt-аноде при различных условиях в анодном пространстве трехкамерной ячейки с двумя анионообменными мембранами.

Согласно данным табл. 7 при использовании в анолите концентрации 2.6–3.0 М  $\text{KHSO}_4$  получается осадок  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  с  $\text{BT}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 24.6\text{--}42.6\%$ . Преимущество данного метода – возможно получение чистого осадка  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , который отделяется и используется для корректировки текущего или приготовления свежего раствора травления меди. Важный момент – синтез  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  идет и в присутствии  $\text{Cu}^{2+}$ .

На основании данных табл. 7 предложен принцип действия установки для регенерации раствора травления меди на основе  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В среднее пространство трехкамерного мембранно-

го электролизера с катионообменной и анионообменной мембраной помещают отработанный раствор травления меди. В катодное пространство заливается раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а в анодное – раствор  $\text{KHSO}_4$  (смесь  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Обеспечивается циркуляция раствора между средним пространством и травильной машиной. При электролизе  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{H}^+$  мигрируют из среднего пространства через катионообменную мембрану в катодное пространство, в результате чего там концентрируется раствор  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , который направляется в анодное пространство, куда мигрируют  $\text{SO}_4^{2-}$  и частично  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  из среднего пространства через анионообменную мембрану. В анодном пространстве происходит синтез  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  на Pt-аноде. Анолит, содержащий осадок  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , направляется в сепаратор, где  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  отделяется и используется для корректировки рабочего раствора травления или приготовления нового раствора травления. После

**Таблица 7.** Влияние различных условий на синтез  $K_2S_2O_8$  в анодном пространстве трехкамерной ячейки с двумя анионообменными мембранами

№ эксперимента	1	2	3	4
Катодит				
$C_{нач}(KHSO_4)$ , н	3	2.64	2.7	0.9
$C_{кон}(H_2SO_4)$ , н	—	2.17	1.55	0.06
$Q$ , (А ч)/л	18	30.2	55	40
Среднее пространство				
$C_{нач}(KHSO_4)$ , н	3	2.64	2.7	0.9
$C_{кон}(H_2SO_4)$ , н	—	2.76	3	1
$C_{кон}(CuSO_4)$ , н	0	0	0.01	0.01
$Q$ , (А ч)/л	18	30.2	49.5	40
Анолит				
$C_{нач}(KHSO_4)$ , н	3	2.64	2.73	0.9
$C_{кон}(H_2SO_4)$ , н	3.21	2.76	3.28	1.5
$C_{нач}(CuSO_4)$ , н	0	0	0.21	0.2
$C_{кон}(CuSO_4)$ , н	0	0	0.206	0.19
$C_{кон}(S_2O_8^{2-})$ , н	0.08	0.074	0.07	0.16
Средняя скорость выпадения $K_2S_2O_8$ в осадок в анолите (Г)				
Г, г/ч	0.547	0.307	0.31	0
Г, моль-экв./((А ч)/л)	$2.24 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-4}$	$1.58 \times 10^{-4}$	0
Удаление $K^+$ вместе с $K_2S_2O_8$ в % к его исходному содержанию (А)				
А, %	6.66	8.69	14.3	0
$i$ , А/см <sup>2</sup>	0.5	2.2	2.2	1.48
$T_a$ , °С	27	24	28	22
ВТ <sub>а</sub> ( $S_2O_8^{2-}$ ), %	42.6	26.8	24.6	13.2
$Q$ , (А ч)/л	18	30.2	49.5	30

отделения осадка  $K_2S_2O_8$  часть анолита подается в катодит для поддержания низкого значения рН, необходимого для выделения меди на катоде из титана или нержавеющей стали. Уменьшение объема раствора в катодном и анодном пространстве при необходимости компенсируется подачей необходимого количества жидкости из среднего пространства.

Для электрохимической регенерации растворов травления меди на основе  $Na_2S_2O_8$  исследовалась возможность электрохимического синтеза  $Na_2S_2O_8$  из сернокислых растворов в анодном пространстве, отделенном анионообменной мембраной, мембранного электролизера. Электродные материалы: катод — Ti, анод — Pt. Специальные добавки, применяемые для синтеза  $S_2O_8^{2-}$ , не вводились. При использовании в качестве анолита 4.2 М раствора  $Na_2SO_4$  ВТ( $S_2O_8^{2-}$ ) = 5.9–12.4%,

достигнута  $C(S_2O_8^{2-}) = 0.07–0.11$  н (при  $T = 29–30^\circ C$ ,  $i_a = 0.5$  А/см<sup>2</sup>), а рост концентрации  $H_2SO_4$  в анолите составил 0.0273–0.0311 н  $H^+$ /((А ч)/л).

Первоначальное отсутствие ионов  $HSO_4^-$  приводит к торможению синтеза  $S_2O_8^{2-}$ . Увеличивая концентрацию  $HSO_4^-$  с 3.0 до 3.74 н, используя раствор  $NaHSO_4$ , увеличивается и ВТ( $S_2O_8^{2-}$ ) с 5.4 до 20.3% (при достижении почти такой же концентрации  $S_2O_8^{2-}$  (0.07–0.12 н) и одновременном снижении  $i_a$  с 2 до 0.66 А/см<sup>2</sup> и  $T_a$  с 36 до 26°С). Одновременно с этим наблюдается снижение роста концентрации  $H_2SO_4$ , который составил 0.0139–0.0066 н  $H^+$ /((А ч)/л). Снижение скорости накопления  $H_2SO_4$  связано с расходом  $HSO_4^-$  на синтез  $S_2O_8^{2-}$ . С учетом вышеизложенного, для дальнейшего увеличения ВТ  $Na_2S_2O_8$  рекоменду-

ются следующие условия: температура анолита 15–20°C,  $i_a = 0.3–0.7$  А/см<sup>2</sup>,  $C(\text{HSO}_4^-) > 4$  М.

При удалении ионов меди мембранным электролизом из сернокислого раствора травления меди на основе  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  за счет их миграции через катионообменную мембрану в католит необходимо контролировать снижение кислотности католита, связанное с миграцией в католит ионов  $\text{Na}^+$ . Быстрое снижение кислотности католита (3.0–3.74 М раствор  $\text{NaHSO}_4$ ) со скоростью 0.0235–0.0240 н  $\text{H}^+/(A \text{ ч})/л$  следует учитывать для предупреждения выпадения осадка  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в теле катионообменной мембраны, что затруднит миграцию  $\text{Cu}^{2+}$  в католит и осаждение  $\text{Cu}$  на катоде.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Безмембранный электролиз при электрохимической утилизации отработанных сернокислых растворов травления меди требует минимального расхода электроэнергии, равного 3.88 (кВт ч)/(кг  $\text{Cu}$ ).

Электролиз в двухкамерном мембранном электролизере с одной анионообменной мембраной позволяет регенерировать раствор серной кислоты и, при достижении соответствующих условий, синтезировать окислитель — персульфат-анионы. Трехкамерный электролизер с двумя катионными мембранами позволяет извлечь ионы меди из обрабатываемого раствора травления меди на основе  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

При удалении ионов меди из сернокислых растворов травления меди путем их миграции через катионообменную мембрану была определена величина числа переноса ионов меди; она оказалась мала и равна 3–7%. В случае, когда регенерируемый раствор травления содержит ионы щелочных металлов, рекомендуется поддерживать в католите  $\text{pH} < 3$  для предотвращения выпадения в осадок гидроксида меди в объеме раствора и в теле катионообменной мембраны.

Применение трехкамерного мембранного электролизера позволяет регенерировать отработанный раствор травления меди на основе персульфата калия или аммония за счет создания в анолите необходимых условий для синтеза  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Эффективность электрохимического синтеза  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  зависит от ряда условий: состав раствора, температура, анодная плотность тока, материал анода, наличие специальных добавок.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$A$	степень извлечения, %
$C$	концентрация, г/л
$c$	концентрация, моль/л

$E^0$	стандартный электродный потенциал, В
$F$	число Фарадея, равное 96 500 Кл/моль-экв.
$I$	сила тока, А
$i$	плотность тока, А/м <sup>2</sup>
$K$	коэффициент снижения поступления ионов в сточную воду
$M$	молярная масса металла, г/моль
$\Delta m$	изменение массы катода, г
$n$	число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции
$Q$	удельное количество пропущенного электричества, (А ч)/л
$q$	количество пропущенного электричества, Кл
$t_i$	кажущееся число переноса данного вида ионов, %
$U$	напряжение на электролизере, В
$V$	объем, л
$W$	расход электроэнергии, (Вт ч)/кг
$\tau$	время, с
$\text{BT}_i$	выход по току данной конкретной электрохимической реакции, %

### ИНДЕКСЫ

а	анодный
в. у.	ванна улавливания
к	катодный
кон	конечный
нач	начальный
тек	текущий
т. в.	технологическая ванна

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Williams K.R., Gupta K., Vasilik M.* Etch rates for micromachining processing — Part II // *J. Microelectromech. Syst.* 2003. V. 12. № 6. P. 761.
2. *Ильин В.А.* Технология изготовления печатных плат. Л.: Машиностроение, 1984.
3. *Каница М.* Подготовка поверхностей в производстве печатных плат // *Технол. электрон. пром-сти.* 2005. Т. 4. № 4. С. 18.
4. *Yu M., Zeng X., Song Q., Liu L., Li J.* Examining regeneration technologies for etching solutions: a critical analysis of the characteristics and potentials // *J. Cleaner Prod.* 2016. V. 113. № 1. P. 973.
5. *Степанова Л.И., Дворак А.М.* Влияние состава сернокисло-пероксидного раствора и природы стабилизирующих веществ на закономерности травления и морфологию поверхности меди // *Весті нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук.* 2012. № 2. С. 55.

6. *Çakır O.* Review of etchants for copper and its alloys in wet etching processes // *Key Eng. Mater.* 2008. V. 364–366. P. 460.
7. Краткий справочник по химии / Под ред. Пилипенко А.Т. Киев.: Наукова думка, 1987.
8. Водоподготовка: справочник / Под ред. Беликова С.Е. М.: Аква-Терм, 2007.
9. *Caropreso F.E., Radimer K.J., Hoya B.J.* Process of etching metal with ammonium persulfate with recovery and recycling. US Patent 3399090. 1968.
10. *Chiang J.S.C., Hoya B.J.* Process of etching metal with ammonium persulfate with recovery and recycling. US Patent 3671344. 1972.
11. *Owens R.* Recovery of sodium persulfate solutions. US Patent 3791946. 1974.
12. *Radimer K.J., Caropreso F.E.* Regeneration of spent ammonium persulfate etching solutions. US Patent 3406108. 1968.
13. *Radimer K.J.* Electrolytic regeneration of spent ammonium persulfate etchants. US Patent 3470044. 1969.
14. *Дроздович В.Б., Курило И.И., Жарский И.М., Карпович Р.И.* Способ травления и регенерации травильного раствора на основе персульфата аммония. Патент 2080414 РФ. Бюлл. изобрет. 1997. № 15.
15. *Brasch W.R.* Method of etching circuit boards and recovering copper from the spent etch solutions. US Patent 4378270. 1983.
16. *Zhou M., Li C., Luo H., Wang J., Sun X.* Electrooxidation of sulfate paired to electroreduction of copper for regeneration of persulfate/sulfuric acid etching solution // *Green Chem.* 2018. V. 20. P. 4710.
17. *Кругликов С.С., Тураев Д.Ю.* Извлечение меди из растворов, содержащих пероксид водорода или персульфаты // *Гальванотех. обраб. поверхн.* 2000. Т. 8. № 2. С. 53.
18. *Кругликов С.С., Тураев Д.Ю.* Электрохимическая регенерация травильных растворов на основе персульфата аммония // *Гальванотех. обраб. поверхн.* 2000. Т. 8. № 3. С. 50.